

## 12) NACH DEM VERTRAMBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARAM AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. November 2002 (07.11.2002)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/089190 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: 21/321

H01L 21/28,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE02/01321

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. April 2002 (10.04.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 20 523.6

26. April 2001 (26.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE];

St.-Martin-Str. 53, 81669 München (DE). MATTSON THERMAL PRODUCTS GMBH [DE/DE]; Daimlerstr. 10, 89160 Dornstadt (DE).

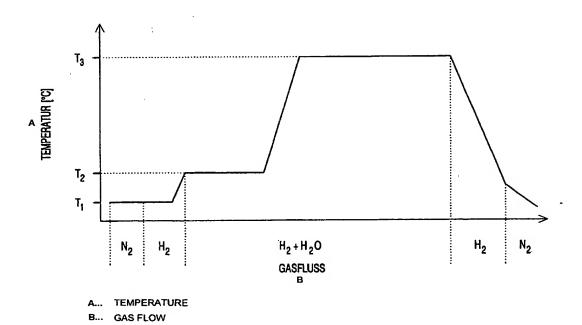
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIGGE, Steffen [DE/DE]; Friedrich-Naumann-Str. 6, 09131 Chemnitz (DE). KEGEL, Wilhelm [DE/DE]; Bergerstr. 1, 01465 Langebrück (DE). SACHSE, Jens-Uwe [DE/DE]; Hohnsteiner Str. 11, 01099 Dresden (DE). STADT-MÜLLER, Michael [DE/DE]; Am Sportplatz 13, 01109 Dresden (DE). HAYN, Regina [DE/FR]; 14 Boulevard Marechal Joffre, F-77300 Fontainebleau (FR). ROTERS, Georg [DE/DE]; Weseler Str. 37, 48249 Dülmen (DE). SCHOER, Erwin [DE/DE]; Louisenstr. 59, 01099 Dresden (DE). STORBECK, Olaf [DE/DE]; Nordstr. 38, 01099 Dresden (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR MINIMIZING TUNGSTEN OXIDE EVAPORATION DURING SELECTIVE SIDEWALL OXIDATION OF TUNGSTEN-SILICON GATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MINIMIERUNG DER WOLFRAMOXIDAUSDAMPFUNG BEI DER SELEKTIVEN SEITENWANDOXIDATION VON WOLFRAM-SILIZIUM-GATES



(57) Abstract: In selective oxidation of gate structures known per se, which contain a polycrystalline silicon layer and a tungsten layer, tungsten oxide evaporation is prevented or at least substantially reduced by means of a special process control, whereby the gate structure is exposed to a non-aqueous inert gas containing hydrogen before and optionally after a treatment step with a hydrogen/water mixture.

# WO 02/089190 A2



- (74) Anwalt: LAMBSDORFF, Matthias; Dingolfinger Strasse 6, 81673 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, SG, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bei der an sich bekannten selektiven Oxidation von Gatestrukturen, die eine polykristalline Siliziumschicht und eine Wolframschicht enthalten, wird die Wolframoxidausdampfung durch eine spezielle Prozessführung verhindert oder zumindest stark reduziert. Dabei wird vor und gegebenenfalls nach einem Behandlungsschritt mit einem Wasserstoff/Wasser-Gemisch die Gatestruktur mit einem Wasserstoff enthaltenden, nichtwäßrigen Inertgas beaufschlagt.

10

15

20

25

30

35

## Beschreibung

Verfahren zur Minimierung der Wolframoxidausdampfung bei der selektiven Seitenwandoxidation von Wolfram-Silizium-Gates

Die Erfindung betrifft generell das Gebiet der Herstellung von Metallisierungsstrukturen, insbesondere Gatestrukturen, in welchen mindestens eine Schicht aus polykristallinem Silizium und mindestens eine Wolframschicht enthalten ist. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein selektives Oxidationsverfahren einer derartigen Metallisierungsstruktur gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Im Zuge der fortschreitenden Verkleinerung von MOS-Transistoren wird in zunehmendem Maße Wolfram als ein Bestandteil des Gate-Aufbaus eingesetzt. Wolfram hat als Gate-Material gegenüber dem ebenfalls bereits vielfach verwendeten Wolframsilizid wesentliche Vorteile. Der geringere spezifische Widerstand von Wolfram gegenüber Wolframsilizid ermöglicht eine Reduzierung des Widerstandes des Gates und somit verbesserte elektrische Eigenschaften der Transistoren. Aufgrund des geringeren spezifischen Widerstands kann auch die Höhe des schichtförmigen Gateaufbaus deutlich verringert werden, wodurch die verschiedenen Füll- und Ätzschritte wesentlich vereinfacht werden, da dass Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zum Abstand benachbarter Gates) geringer wird.

Bei der Herstellung des mehrschichtigen Gateaufbaus werden zunächst üblicherweise auf einem Siliziumsubstrat eine Gateoxidschicht, eine polykristalline Siliziumschicht, eine Wolframschicht und eine Siliziumnitridschicht, eine Wolframschicht und eine Siliziumnitridschicht aufgebracht. Durch Photolithographie und vertikale Ätzung werden dann einzelne Gatebereiche definiert, die jeweils oberhalb eines Kanals eines MOS-Transistors zu liegen kommen sollen. Um die geätzten Seitenwände der Gateaufbauten ("stacks") elektrisch zu isolieren und um Ätzschäden auszuheilen, müssen auf die Seitenwände geeignete Isolations-

schichten aufgebracht werden. Für die polykristalline Siliziumschicht eignet sich hierfür am besten eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, die durch eine thermische Oxidation erzeugt wird. Gleichzeitig muss jedoch eine Oxidation der Wolframschicht verhindert werden, da diese sich erfahrungsgemäß nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern sich in lateraler Richtung in der Schicht fortsetzt und somit hochohmiges Wolframoxid erzeugt, wodurch die elektrische Funktionalität des Gates verhindert wird.

. 10

5

Es sind verschiedene Verfahren zur Seitenwanderzeugung einer eine Wolframschicht enthaltenden Gateelektrode bekannt geworden.

In der US-A-6,165,883 wird ein Verfahren beschrieben, welches auf einer selektiven Oxidation des Gateaufbaus beruht. Dieses Verfahren wird nachfolgend anhand der Zeichnungsfiguren 1A bis 1C näher erläutert.

20 Auf einem Siliziumsubstrat 10 wird durch thermische Oxidation eine Gateoxidschicht 1 gebildet und nachfolgend auf dieser eine polykristalline Siliziumschicht 2, eine Barriereschicht 3 aus Wolframnitrid oder Titannitrid, eine Wolframschicht 4 und eine Siliziumnitridschicht 5 abgeschieden. Zur Definition 25 der Gatebereiche wird anschließend die Siliziumnitridschicht 5 strukturiert, so dass für einen Gatebereich die Struktur der Fig. 1A erhalten wird. Die mesaförmig geätzte Struktur 5 der Siliziumnitridschicht dient im folgenden als Ätzmaske. Dann werden in einem vertikalen Ätzschritt die Schichten 1 bis 4 in den Bereichen zwischen den Gatestrukturen entfernt, 30 so dass von dem Schichtaufbau nur noch einzelne definierte Gatebereiche stehen bleiben. Anschließend wird eine selektive Oxidation in einer Wasser und Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre bei 800°C durchgeführt, bei der nur auf dem Silizium-35 substrat 10 und an den Seitenwänden der polykristallinen Siliziumschicht 2 Siliziumoxidschichten 6 gebildet werden. Die Wolframschicht 4 wird dagegen nicht oxidiert. Die somit erhaltene Struktur ist in der Fig. 1B dargestellt. Schließlich wird noch eine Siliziumnitridschicht 7 als Isolationsschicht auf die Seitenwände der Siliziumnitridschicht 5, der Wolframschicht 4, der Wolframnitridschicht 3 und die Siliziumoxidschicht 6 aufgebracht. Somit ist die Gatestruktur nunmehr an allen Seiten von elektrisch isolierenden Seitenwänden umgeben. Der Einfachheit halber sollen die sich daran anschließenden Prozessschritte, die in der erwähnten Druckschrift erläutert sind, hier nicht weiter betrachtet werden.

10

15

20

25

30

35

Für die Durchführung der selektiven Oxidation kommt es darauf an, in der Reaktionskammer ein bestimmtes Mischungsverhältnis des Wasserstoff-/Wasser-Gemisches einzustellen. In der Fig. 2 ist das an den Durchflussreglern der Reaktionskammer eingestellte Druckverhältnis H2O/H2, somit also das sich in der Reaktionskammer einstellende entsprechende Konzentrationsverhältnis gegenüber der Prozesstemperatur aufgetragen. Eingezeichnet sind Reaktionsgleichgewichtskurven, auf denen bestimmte Oxidationsreaktionen mit den zugehörigen Reduktionsreaktionen im Gleichgewicht stehen. Bezüglich der Oxidation bzw. Reduktion von Wolfram ist die obere Gleichgewichtskurve maßgebend, während für die Oxidation bzw. Reduktion von Silizium die untere Gleichgewichtskurve kennzeichnend ist. In beiden Fällen führt ausgehend von der jeweiligen Gleichgewichtskurve ein Anstieg des Wasserdampfanteils und/oder ein Rückgang in der Prozesstemperatur zu einem Ungleichgewicht zugunsten der betreffenden Oxidationsreaktion. Es kommt darauf an, die Prozeßbedingungen Wafertemperatur und Mischungsverhältnis so einzustellen, daß der Arbeitspunkt in dem Diagramm der Fig.2 im mittleren Bereich zwischen den dargestellten Gleichgewichtskurven liegt.

Bei der selektiven Oxidation, die gemäß Fig. 1B mit dem Ziel der Bildung der Siliziumoxidschichten 6 durch eine Nassoxidation in wasserstoffreicher Atmosphäre durchgeführt wird, kommt es jedoch bisher noch in zu starkem Maße zur Bildung von Wolframoxid in der den Gatebereich umgebenden Atmosphäre.

Dieses Wolframoxid ist bei den Prozesstemperaturen flüchtig und lagert sich an den Wänden der Prozesskammer an, wo es durch den Wasserstoff zu metallischem Wolfram reduziert wird. Da sich diese Wolfram-Ablagerungen bei lampenbeheizten RTP-(Rapid Thermal Processing) Anlagen, die vorzugsweise für die 5 selektive Oxidation verwendet werden, damit auf den Quarzteilen zwischen den Lampen und dem Wafer befinden und aufgrund ihrer optischen Eigenschaften die Lampenstrahlung teilweise absorbieren, haben sie einen sehr großen Einfluss auf die Temperaturhomogenität des Wafers und verschlechtern diese 10 drastisch. Zusätzlich können sich Wolfram-Ablagerungen auch auf den Quarzteilen vor den Pyrometern bilden und damit die optische Messung der Wafertemperatur negativ beeinträchtigen. Bei einer Prozessierung unter Produktionsbedingungen, d.h. wiederholte Prozessierung des selben Prozesses auf vielen 15 Produktionsscheiben, führt die zunehmende Wolfram-Ablagerung zu einer so schnellen Degradation der Schichtdicken-Homogenität über dem Wafer sowie von Wafer zu Wafer, dass der Prozess für produktive Anwendungen derzeit nicht stabil genug ist.

20

25

30

Der durch das Abdampfen von Wolframoxid hervorgerufene Verlust an Wolfram kann überdies zu einer Schädigung der elektrischen Funktionalität der Leitbahnen führen. Weiterhin kann die Wiederabscheidung von Wolframoxid, gefolgt von einer Reduzierung zu Wolfram, zur Bildung von unerwünschten leitenden Verbindungen und damit zum Kurzschluß von Bauelementen auf der Scheibe führen. Diese Probleme sind nicht auf lampengeheizte RTP-Anlagen beschränkt, sondern treten bei allen Temperanlagen auf, die für selektive Oxidation genutzt werden können, wie z.B. auch konventionelle Öfen. Bei letzteren stellt indes die Ablagerung von Wolframoxid auf den Kammerwänden und die nachfolgende Reduzierung zu Wolfram kein so gravierendes Problem dar.

35 Es ist dementsprechend Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur selektiven Oxidation einer Metallisierungsstruktur, insbesondere einer Gatestruktur, welche minde-

1.0

stens eine zu oxidierende Siliziumschicht und mindestens eine nicht zu oxidierende Wolframschicht enthält, anzugeben, bei welchem es entweder überhaupt nicht, oder nur in stark reduziertem Maße zu Ausdampfungen von Wolframoxid aus der die Metallisierungsstruktur umgebenden Atmosphäre kommt.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsarten und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine verbesserte Prozeßführung bei der selektiven Oxidation einer Metallisierungsstruktur, die mindestens eine polykristalline Siliziumschicht und mindestens eine Wolframschicht enthält, wobei die 15 Metallisierungsstruktur in an sich bekannter Weise in einem Behandlungsschritt unter Wärmezufuhr mit einem Gemisch von Wasserstoff und Wasser beaufschlagt und dabei selektiv oxidiert wird. Ein wesentlicher Aspekt der erfindungsgemäßen Prozeßführung liegt darin, die Metallisierungsstruktur vor 20 und gegebenenfalls nach diesem Behandlungsschritt mit einer nichtwäßrigen wasserstoffhaltigen Substanz, insbesondere reinem Wasserstoff oder einem Wasserstoff/Inertgas-Gemisch zu beaufschlagen. Wie Versuche gezeigt haben, kann durch diese Maßnahme die Wolframoxidausdampfung wesentlich gesenkt und 25 gegebenenfalls gänzlich eliminiert werden. Es ist dabei vorteilhaft, jedoch nicht zwingend notwendig, die Beaufschlagung mit Wasserstoff oder dem Wasserstoff/Inertgas-Gemisch auch nach dem Behandlungsschritt durchzuführen. Das Wasserstoff/Inertgas-Gemisch kann beispielsweise ein Wasser-30 stoff/Stickstoff-Gemisch sein.

Die an der oder in unmittelbarer Nähe der zu behandelnden Metallisierungsstruktur vorherrschende Temperatur wird im folgenden Wafertemperatur genannt. Während des Behandlungsschritts mit dem Wasserstoff-/Wasser-Gemisch wird durch die Wärmezufuhr eine Wafertemperatur eingestellt, die im folgenden Prozeßtemperatur genannt wird.

In welchem Ausmaß die Wolframoxidausdampfung verringert werden kann, hängt von der Vornahme weiterer Maßnahmen wie der Einstellung bestimmter Wafertemperaturen, Anstiegs- und Abfallzeiten (Rampzeiten) der Wafertemperatur sowie dem Wasserstoff-/Wasser-Konzentrationsverhältnis ab.

Es ist beispielsweise von Vorteil, wenn während eines ersten 10 Abschnitts einer Behandlung mit der wasserstoffhaltigen Substanz vor dem Behandlungsschritt mit dem Wasserstoff-/Wasser-Gemisch die Wärmezufuhr so eingestellt wird, daß die Wafertemperatur von einer ersten Temperatur T1 auf eine zweite Temperatur T2 erhöht wird, wobei vorzugsweise die erste Tem-15 peratur in einem Bereich zwischen Raumtemperatur und 200°C liegt und weiterhin vorzugsweise die zweite Temperatur in einem Bereich zwischen 700°C und 900°C liegt. Dabei kann vorgesehen sein, daß die Wafertemperatur anfänglich noch konstant auf der ersten Temperatur gehalten wird und anschließend kon-20 tinuierlich oder schrittweise auf die zweite Temperatur erhöht wird.

Eine weitere vorteilhafte Verfahrensmaßnahme besteht darin, während eines Abschnitts des Behandlungsschritts mit dem Was-25 serstoff-/Wasser-Gemisch die Wärmezufuhr so einzustellen, daß die Wafertemperatur von einer bestimmten Temperatur auf eine Prozeßtemperatur erhöht wird. Dabei kann vorgesehen sein, daß die Wafertemperatur anfänglich noch konstant auf der bestimmten Temperatur gehalten wird und anschließend kontinuierlich 30 oder schrittweise auf die Prozeßtemperatur erhöht wird. Die bestimmte Temperatur kann dabei durch die weiter oben genannte zweite Temperatur gebildet sein, die in einem Bereich zwischen 700°C und 900°C liegt, und die Prozeßtemperatur kann durch eine dritte Temperatur  $T_3$  gebildet sein, die in einem 35 Bereich zwischen 900°C und 1100°C liegt.

15

20

25

Es hat sich unabhängig von der in dem vorangehenden Abschnitt beschriebenen Verfahrensmaßnahme als vorteilhaft erwiesen, die Wafertemperatur während des Behandlungsschritts mit dem Wasserstoff-/Wasser-Gemisch auf eine Prozeßtemperatur in einem Bereich zwischen 900°C und 1100°C einzustellen.

Ferner kann während eines zweiten Abschnitts der Behandlung mit der wasserstoffhaltigen Substanz nach dem Behandlungsschritt mit dem Wasserstoff-/Wasser-Gemisch die Wärmezufuhr 10 so eingestellt werden, daß die Wafertemperatur von einer Prozeßtemperatur auf eine niedrigere Temperatur kontinuierlich oder schrittweise absenkt wird. Die Prozeßtemperatur kann dabei durch die weiter oben genannte dritte Temperatur T3 gebildet sein, die in einem Bereich zwischen 900°C und 1100°C liegt, und die niedrigere Temperatur kann eine Temperatur sein, die unterhalb der weiter oben genannten zweiten Temperatur T2 und somit in einem Bereich 300°C-600°C liegt.

Vor und gegebenenfalls nach der Beaufschlagung mit der wasserstoffhaltigen Substanz kann noch eine Behandlung mit einem Inertgas, insbesondere reinem Stickstoff durchgeführt werden.

Es ist zu gewährleisten, dass während des Behandlungsschritts mit dem Wasserstoff/Wasser-Gemisch zumindest ein Zustand in der Nähe eines Reaktionsgleichgewichts zwischen einer Oxidationsreaktion und einer Reduktionsreaktion eingenommen wird. Vorzugsweise wird jedoch der Wasseranteil in dem zugeführten Wasserstoff-Wasser-Gemisch und die Prozesstemperatur derart gewählt, dass in dem Reaktionsgleichungspaar

30

$$W + 3H_2O \stackrel{\rightarrow}{\sim} WO_3 + 3H_2$$

die Reaktionsgleichung

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$

WO 02/089190

eine größere, insbesondere viel größere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

Dabei hat es sich ferner als vorteilhaft gezeigt, wenn der Wasseranteil in dem Wasserstoff-Wasser-Gemisch für die Dauer des Behandlungsabschnitts unterhalb von 20% liegt und gleichzeitig eine Prozeßtemperatur derart gewählt wird, daß die oben genannten Bedingungen bezüglich der chemischen Reaktionen eingehalten werden.

10

15

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell in jeder Temperanlage durchgeführt werden, in der eine Reaktionskammer enthalten ist, welche eine Einlassöffnung und eine Auslassöffnung aufweist, wobei in der Reaktionskammer Substrate, welche die Metallisierungsstrukturen enthalten, derart angeordnet werden können, dass Prozessgase von der Einlaßöffnung zu der Auslaßöffnung daran vorbeiströmen können.

Das Verfahren kann beispielsweise in einer lampengeheizten
20 RTP-(Rapid Thermal Processing-) Anlage durchgeführt werden.
Diese Anlage weist eine Reaktionskammer mit einer Einlassöffnung auf, in der die Prozessgase beispielsweise durch Massenflussregler gesteuert der Reaktionskammer zugeführt werden können. Die Prozessgase strömen an den Siliziumscheiben vorbei einer Auslassöffnung zu, durch die sie mittels eines Unterdrucks oder einer Pumpe aus der Reaktionskammer wieder abgesaugt werden können. Der Wafer wird durch Bestrahlung mit einer Hochleistungslampe erhitzt.

30 Das Verfahren kann jedoch ebenso in einer konventionellen Ofenanlage wie beispielsweise einem Vertikal- oder Horizontalrohrofen angewandt werden.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn alle vorstehend beschriebenen zusätzlichen Maßnahmen hinsichtlich der
Wafertemperatur und des Temperatur-Rampings durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, auf einzelne dieser Maßnah-

men zu verzichten, wenn die mit ihnen erzielbaren Verbesserungen den Aufwand ihrer Durchführung nicht mehr rechtfertigen.

- Es zeigt sich, dass durch die neu entwickelte Prozessführung die Ausdampfung des Wolframoxids sehr stark reduziert wird und somit insbesondere in lampengeheizten RTP-Anlagen keine die Betriebsweise der Anlage beeinträchtigenden Ablagerungen auftreten, so daß die Prozessstabilität wesentlich gesteigert werden kann. Bei einer Durchführung der selektiven Oxidation in konventionellen Ofenanlagen werden durch das erfindungsgemäße Verfahren schädliche Ablagerungen von Wolframoxid auf dem Halbleiterwafer selbst und den auf ihm gebildeten Strukturen vermieden.
- Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren und eine bevorzugte Ausführungsart anhand der Zeichnungsfiguren näher erläutert. Es zeigen:
- 20 Fig. 1A-C einzelne Verfahrensschritte einer eine Wolframschicht enthaltenden Gatestruktur nach dem Stand der Technik;
- Fig. 2 ein Diagramm zur Darstellung der Reaktionsmechanismen und -gleichgewichte;
  - Fig. 3 eine bevorzugte Prozeßführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.
- In der Fig.3 ist eine beispielhafte Prozeßführung dargestellt, bei welcher unmittelbar vor und nach der Zufuhr des Wasser/Wasserstoff-Gasgemischs eine Behandlung mit reinem Wasserstoffgas (H<sub>2</sub>) durchgeführt wird.
- 35 Die Auftragung der Wafertemperatur auf der Ordinate ist nicht linear.

10

Zunächst wird bei einer sehr niedrigen ersten Temperatur  $T_1$ , beispielsweise 50°C (die tatsächliche Temperatur ist durch konventionelle Pyrometermessung nicht ermittelbar) Stickstoff durch die Reaktionskammer geleitet, um den Sauerstoff aus der Reaktionskammer zu entfernen. Die erste Temperatur  $T_1$  kann im Bereich zwischen Raumtemperatur und 200°C liegen.

Daran schließt sich eine Behandlung mit reinem Wasserstoffgas an. Durch die Einlassöffnung der Reaktionskammer wird somit Wasserstoffgas bei zunächst gleichbleibender erster Temperatur T<sub>1</sub> zugeführt und im weiteren Verlauf der Wasserstoffbehandlung wird die Temperatur kontinuierlich in einer Rampe auf die zweite Temperatur T<sub>2</sub> von beispielsweise 800°C erhöht.

Dann wird eine Wasserstoff-/Wasser-Mischung der Reaktionskam-15 mer zugeführt, wobei die Durchflussregler so eingestellt werden können, dass in der Reaktionskammer eine Atmosphäre mit einem Wasseranteil von beispielsweise 14 Vol-% eingestellt wird. Die Prozesstemperatur wird zunächst noch konstant auf der zweiten Temperatur T2 von 800°C gehalten, dann jedoch in-20 nerhalb einer zweiten Temperaturrampe kontinuierlich auf die dritte Temperatur T3 von beispielsweise 1050°C erhöht. Bei dieser dritten Temperatur T3 (Prozeßtemperatur) wird in der beschriebenen Weise die Behandlung mit dem Wasserstoff/Wasser-Gemisch durchgeführt, bei der auf den Seitenwän-25 den der polykristallinen Siliziumschicht 2 und gegebenenfalls auf dem Siliziumsubstrat 10 (s. Fig. 1B) eine SiO2-Schicht gebildet wird.

Daran schließt sich eine erneute Behandlung mit reinem Wasserstoffgas an, während der die Wafertemperatur kontinuierlich von der dritten Temperatur T3 auf eine Temperatur unterhalb der zweiten Temperatur T2 zurückgefahren wird. Nach dieser Behandlung wird die Reaktionskammer erneut von Stickstoff durchströmt, während dessen die Wafertemperatur auf eine Ausfahrtemperatur reduziert wird. Anstelle von Stickstoff kann auch ein anderes Inertgas verwendet werden.

Anstelle der Behandlung mit reinem Wasserstoffgas unmittelbar vor und nach der Behandlung mit dem Wasserstoff/Wasser-Gemisch kann auch ein Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch verwendet werden. Denkbar sind noch andere Inertgas-Gemische, in denen Wasserstoff enthalten ist.

Anstelle der dargestellten kontinuierlichen Temperaturrampen können auch diskontinuierliche schrittweise Änderungen der 10 Temperatur vorgenommen werden.

Die Prozeßzeit der Behandlung mit dem Wasserstoff/Wasser-Gemisch beträgt typischerweise 30-60 Sekunden, während die Temperaturrampzeiten beispielsweise im Bereich von 10-50 °C/s liegen. Je nach der Wahl der anderen Prozeßparameter, insbesondere der Temperatur und des Wasseranteils, können sich aber auch andere Zeiten ergeben.

10

. 15

## Patentansprüche

- 1. Verfahren zur selektiven Oxidation einer Metallisierungsstruktur, insbesondere einer Gatestruktur, welche mindestens eine zu oxidierende, insbesondere polykristalline Siliziumschicht und mindestens eine nicht zu oxidierende Wolframschicht enthält, wobei
- die Metallisierungsstruktur in einem Behandlungsschritt unter Wärmezufuhr mit einem Gemisch von Wasserstoff und Wasser beaufschlagt wird,
- d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Metallisierungsstruktur vor und gegebenenfalls nach dem Behandlungsschritt mit einer nichtwäßrigen wasserstoffhaltigen Substanz, insbesondere reinem Wasserstoff oder einem Wasserstoff/Inertgas-Gemisch beaufschlagt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1,
   d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
   während eines ersten Abschnitts der Behandlung mit der wasserstoffhaltigen Substanz vor dem Behandlungsschritt die Wärmezufuhr so eingestellt wird, daß die Temperatur der Metallisierungsstruktur (Wafertemperatur) von einer ersten Temperatur (T<sub>1</sub>) auf eine zweite Temperatur (T<sub>2</sub>) erhöht wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass - während eines Abschnitts des Behandlungsschritts die Wärmezufuhr so eingestellt wird, daß die Temperatur der Metallisierungsstruktur (Wafertemperatur) von einer bestimmten Temperatur, insbesondere der zweiten Temperatur (T<sub>2</sub>), auf eine Prozeßtemperatur, insbesondere eine dritte Temperatur (T<sub>3</sub>), erhöht wird.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  35 dadurch gekennzeichnet, dass
  während eines zweiten Abschnitts der Behandlung mit der wasserstoffhaltigen Substanz nach dem Behandlungsschritt die

Wärmezufuhr so eingestellt wird, daß die Temperatur der Metallisierungsstruktur kontinuierlich von einer Prozeßtemperatur, insbesondere der dritten Temperatur  $(T_3)$  auf eine niedrigere Temperatur, insbesondere die erste Temperatur  $(T_1)$  abgesenkt wird.

- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
   der Wasseranteil in dem Gemisch für die Dauer des Behand10 lungsschritts unterhalb von 20% liegt.
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
   die erste Temperatur (T<sub>1</sub>) höher als Raumtemperatur und
  15 niedriger als 200°C ist.
  - 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dad urch gekennzeichnet, dass die zweite Temperatur  $(T_2)$  im Bereich 700°C 900°C liegt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
   während mindestens eines Abschnitts des Behandlungsschritts
  die Wärmezufuhr so eingestellt wird, daß die Temperatur an
  der oder in unmittelbarer Nähe der Metallisierungsstruktur,
  insbesondere die dritte Temperatur (T<sub>3</sub>), im Bereich 900°C 1100°C liegt.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  30 dadurch gekennzeichnet, dass
  die Metallisierungsstruktur vor und gegebenenfalls nach der Beaufschlagung mit der wasserstoffhaltigen Substanz mit einem Inertgas behandelt wird.
- 35 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

- während dem Behandlungsschritt der Wasseranteil und die Temperatur derart gewählt werden, dass in dem Reaktionsgleichungspaar

5 
$$W + 3H_2O \rightleftharpoons WO_3 + 3H_2$$

die Reaktionsgleichung

WO 02/089190

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$$

10

die größere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

- 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

   es in einer Reaktionskammer durchgeführt wird, welche eine
  Einlassöffnung und eine Auslassöffnung aufweist, und
   in der Reaktionskammer Substrate, welche die Metallisierungsstrukturen enthalten, derart angeordnet sind, dass Prozessgase von der Einlaßöffnung zu der Auslaßöffnung daran
  vorbeiströmen können.
- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass
   das Verfahren in einer Tempervorrichtung, insbesondere in
  einer lampengeheizten Kurzzeittemper-(RTP- oder RTA-) Vorrichtung durchgeführt wird.
- 13. Verfahren zur Herstellung einer Metallisierungsstruktur, insbesondere einer Gatestruktur eines MOS-Bauelements, mit mindestens einer, insbesondere polykristallinen Siliziumschicht und mindestens einer Wolframschicht, wobei im Verlaufe der Herstellung ein selektives Oxidationsverfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche durchgeführt wird.

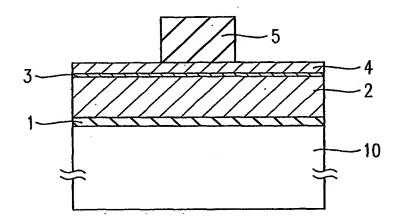


Fig. 1A

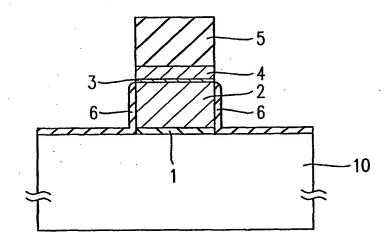


Fig. 1B

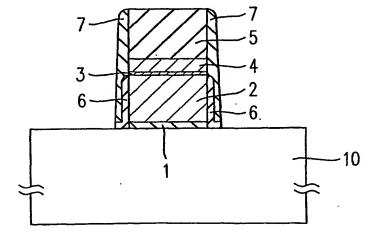
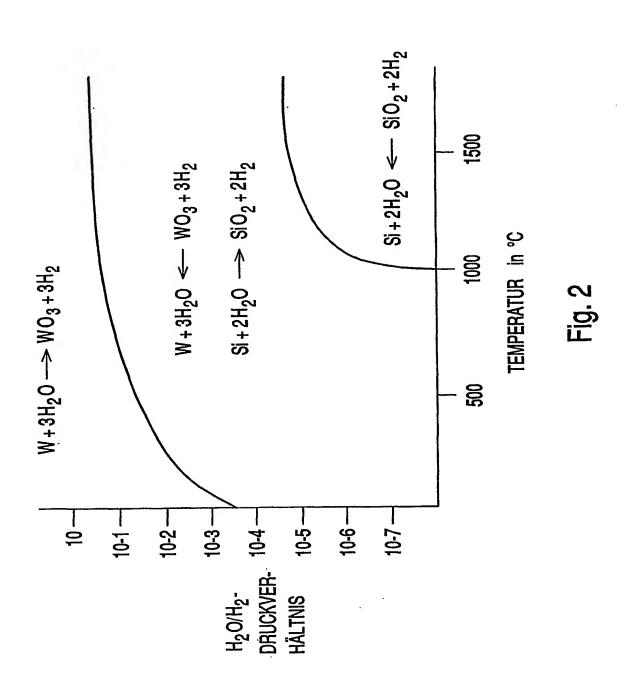
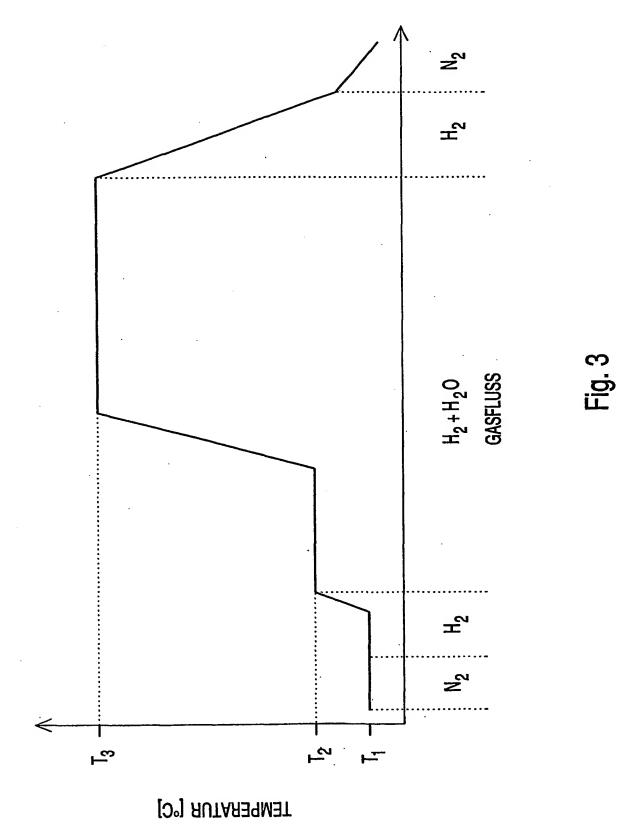


Fig. 1C







<del>,</del>	
	•

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. November 2002 (07.11.2002)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/089190 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01L 21/28, 21/321

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/01321

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. April 2002 (10.04.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 20 523.6 26. April

26. April 2001 (26.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INFINEON TECHNOLOGIES AG [DE/DE];

St.-Martin-Str. 53, 81669 München (DE). MATTSON THERMAL PRODUCTS GMBH [DE/DE]; Daimlerstr. 10, 89160 Dornstadt (DE).

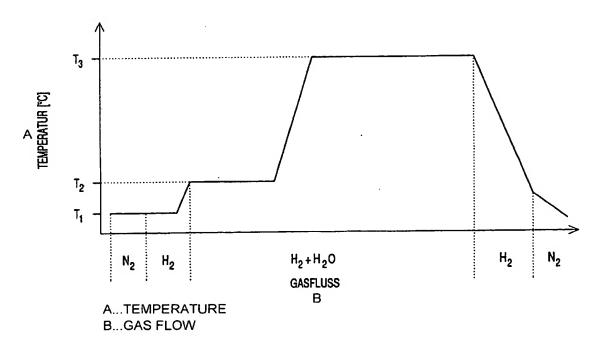
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIGGE, Steffen [DE/DE]; Friedrich-Naumann-Str. 6, 09131 Chemnitz (DE). KEGEL, Wilhelm [DE/DE]; Bergerstr. 1, 01465 Langebrück (DE). SACHSE, Jens-Uwe [DE/DE]; Hohnsteiner Str. 11, 01099 Dresden (DE). STADT-MÜLLER, Michael [DE/DE]; Am Sportplatz 13, 01109 Dresden (DE). HAYN, Regina [DE/FR]; 14 Boulevard Marechal Joffre, F-77300 Fontainebleau (FR). ROTERS, Georg [DE/DE]; Weseler Str. 37, 48249 Dülmen (DE). SCHOER, Erwin [DE/DE]; Louisenstr. 59, 01099 Dresden (DE). STORBECK, Olaf [DE/DE]; Nordstr. 38, 01099 Dresden (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR MINIMIZING TUNGSTEN OXIDE EVAPORATION DURING SELECTIVE SIDEWALL OXIDATION OF TUNGSTEN-SILICON GATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MINIMIERUNG DER WOLFRAMOXIDAUSDAMPFUNG BEI DER SELEKTIVEN SEITENWANDOXIDATION VON WOLFRAM-SILIZIUM-GATES



(57) Abstract: In selective oxidation of gate structures known per se, which contain a polycrystalline silicon layer and a tungsten layer, tungsten oxide evaporation is prevented or at least substantially reduced by means of a special process control, whereby the gate structure is exposed to a non-aqueous inert gas containing hydrogen before and optionally after a treatment step with a hydrogen/water mixture.





- (74) Anwalt: LAMBSDORFF, Matthias; Dingolfinger Strasse 6, 81673 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, SG, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

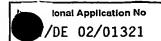
#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 9. Januar 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT





CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER PC 7 H01L21/28 H01L H01L21/321 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) INSPEC, EPO-Internal, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category ° χ PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1,5, 9-11,13vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) -& JP 11 031666 A (TOSHIBA CORP), 2 February 1999 (1999-02-02) abstract; figures 6,7 -& US 6 228 752 B1 (MIYANO KIYOTAKA) 8 May 2001 (2001-05-08) column 6, line 63 -column 7, line 55; figures 4H-4J 1,9-11, US 6 162 741 A (AKASAKA YASUSHI ET AL) X 19 December 2000 (2000-12-19) column 7, line 21 -column 9, line 7; figure 5 Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention \*E\* earlier document but published on or after the international \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 11 October 2002 18/10/2002 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 European Falent Onice, F.B. 5010 Falentia NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016 Nesso, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT:

iformation on patent family members

li ional Application No PCT/DE 02/01321

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 11031666	A	02-02-1999	US US	6228752 B1 2001010966 A1	08-05-2001 02-08-2001
US 6162741	Α	19-12-2000	JP	10223900 A	21-08-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen
U1/DE 02/01321

A KLAS			:/DE 02/01321	
ÎPK 7	H01L21/28 H01L21/321			
Nach der	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationale			
B. RECH	ERCHIERTE GEBIETE	n Klassifikation und der IPK		
Recherch	ierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationss	ymbole )		
IPK 7	H01L	·.······,		
Recherchi	erte aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichunge	n, soweit diese unter die recherchi	erten Gebiete fallen	
Während o	der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbal			
INSPE	C, EPO-Internal, PAJ	nk (Name der Datenbank) und evtl.	verwendete Suchbegriffe)	
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		·	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter An			
	o and the state of	gabe der in Betracht kommenden 1	Telle Betr. Ansı	oruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) -& JP 11 031666 A (TOSHIBA CORP	`	1,5, 9-11,1	13
	2. Februar 1999 (1999-02-02) Zusammenfassung; Abbildungen 6, -& US 6 228 752 B1 (MIYANO KIYO 8. Mai 2001 (2001-05-08) Spalte 6, Zeile 63 -Spalte 7, Zeile 64	7 TAKA)		•
х	US 6 162 741 A (AKASAKA YASUSHI 19. Dezember 2000 (2000-12-19) Spalte 7, Zeile 21 -Spalte 9, Ze Abbildung 5	•	1,9-11 13	•
	· .	٠.		
Weite entne	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Patentfa	mille	
A Veroffenti aber nic  E	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : lichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, ht als besonders bedeutsam anzusehen ist okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen edatum veröffentlicht worden ist lichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden rdie aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie nrt) lichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, uutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach nspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spälere Veröffentlichung, die oder dem Priorilätsdatum ve Anmeldung nicht kollidiert, st. Erfindung zugrundellegender Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonde kann allein aufgrund dieser verfinderischer Tätigkeit beruh "Y" Veröffentlichung von besonde kann nicht als auf erfinderisch kann nicht als auf erfinderischen werden, wenn die Veröffentlich	nach dem Internationalen Ann röffentlicht worden ist und mit ondern nur zum Verständnis di n Prinzips oder der ihr zugrund erer Bedeutung; die beanspruc veröffentlichung nicht als neu den nen betrachtet werden rer Bedeutung; die beansprucher Tätigkeit beruhend betrachtet hung mit einer oder mehreren tegorie in Verbindung gebrach	der les der tellegenden hte Erfindung oder auf hte Erfindung tet
atum des Ab	schlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internatio		
	Oktober 2002	18/10/2002		
ime und Pos	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bedlenstete		
blatt PCT/ISA/	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 210 (Blatt 2) (Juli 1992)	Nesso, S		
J. 11110PV	( c) (Juli 1882)			

# INTERNATIONALER RECENBERICHT

Angaben zu Veröttentlich , die z<sup>ent</sup>tamilie gehören

In lor Aktenzeichen PCT/L 2/01321

1	Im Recherchenbericht	der	101/01321			
	angeführtes Patentdokument		chung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	JP 11031666	Α	-1999	US US	6228752 B1 2001010966 A1	08-05-2001 02-08-2001
	US 6162741	Α	-2000	JP	10223900 A	21-08-1998

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992